

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-068327

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-257192

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.2001

(72)Inventor : KUROMATSU HIDETOSHI
MINAMIMURA KIYOYUKI

(54) FILM FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a useful film for a fuel cell improved in characteristics as represented by proton conductivity and so forth as a film for a solid polymer fuel cell in an application for a social portable equipment required strongly for miniaturization and weight saving.

SOLUTION: The film for the fuel cell obtained by irradiating a film comprising of polymer compound containing sulfonic group, is processed in the condition wherein preferably at least one selected from perfluorocarbon, polyimide, polyether is used as the polymer compound, the irradiation is made by electron radiation, the acceleration voltage of the radiation is in the range of 0.01 to 5.0 MeV, and further the amount of the radiation is 10 to 1000 kGy. The object is achieved by the film for the fuel cell.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-68327
(P2003-68327A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|-----------------------------|------------------------------|----------------------|---|
| H 0 1 M 8/02 8/10 | | H 0 1 M 8/02 8/10 | P 5 H 0 2 6 |
| 審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁) | | | |
| (21) 出願番号 | 特願2001-257192 (P2001-257192) | (71) 出願人 | 000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 |
| (22) 出願日 | 平成13年8月28日 (2001.8.28) | (72) 発明者 | 黒松 秀寿 大阪府摂津市島飼西5-5-35-501 |
| | | (72) 発明者 | 南村 清之 京都府長岡京市久貝1-1-15 |
| | | Fターム (参考) | 5H026 AA06 CX05 EE19 HH00 HH03 HH06 |

(54) 【発明の名称】 燃料電池用膜

(57) 【要約】

【課題】 小型軽量化の要求が強い民生用携帯機器用途における、固体高分子形燃料電池用膜として、プロトン伝導度等に代表される特性を向上させた有用な燃料電池用膜を提供する。

【解決手段】 スルホン酸基を含有する高分子化合物からなるフィルムに、放射線を照射することにより得られる燃料電池用膜であり、前記高分子化合物として好ましくは、パーフルオロカーボン、ポリイミド、ポリエーテルスルホンから選択される少なくとも1種が用いられ、放射線が電子線であり、前記放射線の加速電圧が、0.01~5.0 MeVの範囲で、さらに放射線の照射線量が10~1000 kGyで処理された燃料電池用膜により達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】スルホン酸基を含有する高分子化合物からなるフィルムに、放射線を照射することにより得られる燃料電池用膜。

【請求項 2】前記放射線が、電子線である請求項 1 記載の燃料電池用膜。

【請求項 3】前記放射線の加速電圧が、0.01~5.0 MeV である請求項 1 または 2 記載の燃料電池用膜。

【請求項 4】前記放射線の照射線量が、10~1000 kGy である請求項 1~3 のいずれかに記載の燃料電池用膜。

【請求項 5】前記高分子化合物が、パーフルオロカーボンである請求項 1~4 のいずれかに記載の燃料電池用膜。

【請求項 6】前記高分子化合物が、ポリイミド、ポリエーテルスルホンから選択される少なくとも 1 種である請求項 1~4 のいずれかに記載の燃料電池用膜。

【請求項 7】前記フィルムの膜厚は、5~200 μm である請求項 1~6 のいずれかに記載の燃料電池用膜。

【請求項 8】前記燃料電池用膜のイオン交換容量が、0.5~2.5 ミリ当量/g である請求項 1~7 のいずれかに記載の燃料電池用膜。

【請求項 9】前記燃料電池用膜の室温におけるプロトン伝導度が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上である請求項 1~8 のいずれかに記載の燃料電池用膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子形燃料電池用膜に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池用膜は、固体高分子形燃料電池の主要な構成材料である。現在、固体高分子形燃料電池は、将来の新エネルギー技術の柱の一つとして期待されている。高分子化合物からなるプロトン伝導性膜を用いた固体高分子形燃料電池 (PEFC または PEMFC) は、低温作動、小型軽量等、他の燃料電池 (リン酸形、固体酸化物形、熔融炭酸塩形) にない特徴を有することから、自動車などの移動体、民生用エレクトロニクス機器、家庭用電源への適用が検討されている。特に、固体高分子形燃料電池を搭載した燃料電池自動車は究極のエコロジーカーとして社会的な関心が高まっている。

【0003】高分子化合物からなる燃料電池用膜としては、1950年代に開発された、スチレン系の陽イオン交換膜があるが、燃料電池動作環境下における安定性に乏しく、本膜を用いての実用上、十分な寿命を有する燃料電池を製造するには至っていない。実用的安定性を有する燃料電池用膜としては、ナフィオン (Nafion, デュボン社の登録商標。以下同様) に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸膜が開発され、固体高分子形燃料電池を始めとし、他の電気化学素子への応用が

提案されている。

【0004】現在、パーフルオロカーボンスルホン酸膜は非常に高価なため、固体高分子形燃料電池が広く普及する上での障害となっている。従って、この主要部材である膜コストをできる限り下げることが、固体高分子形燃料電池の普及にとって非常に重要である。また、高出力が要求される自動車用途や、小型軽量化の要求が強い民生用携帯機器用途では、高出力や膜使用量を低減するために、プロトン伝導度等に代表される特性の更なる向上が求められている。

【0005】より安価な燃料電池用膜を得るために、従来のパーフルオロカーボンスルホン酸膜に代わり炭化水素系高分子化合物の燃料電池用膜も種々検討・提案されている。その代表的なものとしては、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン (特開平 6-93114 号公報など)、スルホン化ポリエーテルスルホン (特開平 10-45913 号公報など)、スルホン化ポリスルホン (特開平 9-245818 号公報など) やスルホン化ポリイミド (特表 2000-510511 など) などの耐熱芳香族系高分子化合物のスルホン化物、また、特表平 10-503788 号公報などには、安価で、機械的、化学的に安定とされる SEBS (スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンの略) のスルホン化体からなるものなどが挙げられる。これらの炭化水素系高分子化合物からなる燃料電池用膜は、使用原料が安価で製造が容易なため、低コスト化が可能とされている。しかしながら、高いプロトン伝導度と高耐久性が要求される燃料電池用膜としては、プロトン伝導度が不十分なことが指摘されている。また、それを改善するために、スルホン酸基などのプロトン伝導性置換基の導入量を増やすと、水溶性になったり、膜の吸水率が上昇して、著しく膨潤し、機械的強度が低下するなどハンドリング性が著しく損なわれる点も指摘されている。また、燃料電池用膜として、使用可能な化学的・熱的安定性も不十分な場合が多く、実用化には至っていない。

【0006】これらの炭化水素系膜についても、先にパーフルオロカーボンスルホン酸膜について示したのと同様の理由から、プロトン伝導度等に代表される特性の更なる向上が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記問題を解決し、固体高分子形燃料電池用膜として有用な高いプロトン伝導度を発現しうる燃料電池用膜を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、スルホン酸基を含有する高分子化合物からなるフィルムに、放射線を照射することにより得られる燃料電池用膜であり、前記放射線が、電子線であるのが好ましい。

【0009】前記放射線の加速電圧は、0.01~5.

0 MeVであるのが好ましく放射線の照射線量は、10～1000 kGyであるのが好ましい。

【0010】前記高分子化合物は、パーフルオロカーボンであることができ、前記高分子化合物は、ポリイミド、ポリエーテルスルホンから選択される少なくとも1種であることもできる。

【0011】前記フィルムの膜厚は、5～200 μmであるのが好ましく、燃料電池用膜のイオン交換容量は、0.5～2.5ミリ当量/gであるのが好ましい。さらに前記燃料電池用膜の室温におけるプロトン伝導度は、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であるのが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の燃料電池用膜の製造方法は、スルホン酸基を含有する高分子化合物からなるフィルムに、放射線を照射するのが好ましい。本発明に従って、スルホン酸基を含有する高分子化合物からなるフィルムに、放射線を照射することによって、スルホン酸基を介した構造的変化が生じ、優れたプロトン伝導度を発現しうる燃料電池用膜が得られる。また、使用する高分子化合物によっては、主鎖骨格の架橋、分岐等が生じ、機械的強度や化学的安定性の向上し、好ましい。使用可能な放射線としては、γ線、電子線、イオンビーム等が例示できる。特に、本発明においては、放射線量、材料への透過性、照射時間（工業的な連続照射）、等の点から、電子線であることが好ましい。

【0013】放射線の照射雰囲気は、空气中、無酸素雰囲気、真空雰囲気のいずれの場合も選択可能である。放射線照射によりフィルムの劣化が生じない雰囲気を適宜選択すればよい。また、放射線照射によるフィルムの改質を効率的に実施するため、照射雰囲気やフィルムを加熱してもよい。この際も、フィルム材料の劣化が生じない条件を適宜設定すればよい。

【0014】放射線の加速電圧は、0.01～5.0 MeVであることが好ましい。加速電圧が低いと、材料への放射線の透過度が低くなり、材料内部まで均質な膜を得るのが困難になる。また、必要な照射線量を確保するのに長時間の照射が必要となり、生産性が低下する恐れがある。この範囲よりも大きい場合は、装置が必要以上に大がかりになったり、材料劣化を促進する恐れがある。

【0015】放射線の照射線量は、10～1000 kGyであることが好ましい。この範囲よりも照射線量が少ない場合は、充分な照射効果が発現しない恐れがある。また、この範囲よりも照射線量が多い場合は、照射効果が飽和したり、照射時間が長くなったり、材料劣化や特性低下を導く恐れがある。

【0016】スルホン酸基を含有する高分子化合物としては、公知のものが使用可能である。具体的には、デュポン社製のナフィオン、旭化成製のアシブレックス、旭硝子製のフレミオン、ゴアテックス社製のゴアセレクト

等に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸、ダイス社製のスルホン化SEBS（スチレンー（エチレンーブチレン）ースチレンの略）等が例示できる。また、高分子化合物として、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリサルホン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリカーボネート、ポリアリレート等を使用して、公知の芳香族高分子化合物のスルホン化方法によってスルホン酸基を含有させたものが例示できる。スルホン酸基を含有する高分子化合物からなるフィルムの製造方法としては、（1）スルホン酸基を含有するモノマー成分を使用して、スルホン酸基含有高分子化合物を重合し、フィルムに加工する方法、

（2）所定の高分子化合物をスルホン化処理して、スルホン酸基含有高分子化合物を調製し、フィルムに加工する方法、（3）所定の高分子化合物からなるフィルムをスルホン化処理する方法、等が例示できる。

【0017】本発明においては、プロトン伝導度や化学的安定性、工業的入手の容易さ等の点から、高分子化合物として、パーフルオロカーボン、ポリイミド及びポリエーテルスルホンから選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの高分子化合物を使用する場合の一例を下記に例示する。

【0018】例えば、パーフルオロカーボンであれば、スルホン化されたフィルム（パーフルオロカーボンスルホン酸）が一般的に入手可能である。また、ポリイミドを使用する場合には、上記（1）に記載した方法で、スルホン酸基含有ポリイミドフィルムを調製することができる。具体的には、非プロトン性極性溶媒中で、スルホン酸基含有ジアミンと酸二無水物を共重合させて、スルホン酸基含有ポリイミドやポリイミド前駆体であるポリアミド酸を重合し、その溶液をガラス等の支持体上に流延塗布し、溶媒を除去する方法で、スルホン酸基含有ポリイミドフィルムを調製することができる。また、上記（3）に記載した方法でも、スルホン酸基含有ポリイミドフィルムを調製することができる。具体的には、芳香族単位を有するモノマー成分より製造された芳香族系ポリイミドフィルムを、所定濃度のスルホン化剤（クロロスルホン酸、発煙硫酸等）の有機溶媒（塩化メチレン、n-ヘキサン等）溶液に浸漬させる方法でも、スルホン酸基含有ポリイミドフィルムを調製することができる。

【0019】また、例えばポリエーテルスルホンを使用する場合には、上記（2）に記載した方法で、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホン調製することができる。具体的には、所定溶媒中でスルホン化剤（クロロスルホン酸、濃硫酸等）と反応させてスルホン酸基含有ポリエーテルスルホン調製した後、この高分子の有機溶媒溶液を調製して、ガラス等の支持体上に流延塗布し、溶媒を除去する方法で、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホン調製することができる。

【0020】本発明において、スルホン酸基を含有する高分子化合物から成るフィルムの膜厚は、5～200 μm であることが好ましく、更には20～150 μm であることがより好ましい。フィルムの膜厚としては、燃料電池用膜とした場合の、機械的強度や水素、メタノール等の燃料、空気、酸素等の酸化剤の遮断性を有する範囲で、薄いほど好ましい。前記範囲よりも薄い場合には、機械的強度が低くなり、膜が破断しやすくなったり、燃料や酸化剤が透過して、燃料電池の性能が低下する恐れがある。また、前記範囲よりも厚い場合には、膜抵抗が増大したり、燃料電池作動時の膜中の水分濃度が不均一になり易くなる恐れがある。但し、これらのスルホン酸基含有高分子化合物からなるフィルムは、親水性のスルホン酸基を有するため、保管状態によっては大気中の水分を吸収して、膜の膨潤などが生じて、経時的に厚み変化が生じる恐れがあることを付記しておく。

【0021】本発明の燃料電池用膜は、イオン交換容量が0.5～2.5ミリ当量/gであることが好ましい。この範囲よりも小さい場合は、スルホン酸基の導入量が少なくなり、十分なプロトン伝導性が発現しない恐れがある。一方、前記範囲よりも大きい場合には、膜の機械的強度が低下したり、溶媒溶解性があがったりして膜として使用するのが困難になる恐れがある。

【0022】本発明の燃料電池用膜は、室温におけるプロトン伝導度が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。この範囲よりも小さい場合には、燃料電池用膜として使用した場合、十分な発電特性を発現しにくくなる恐れがある。

【0023】本発明の燃料電池用膜は、プロトン伝導性、化学的・熱的安定性を備えており、固体高分子形燃料電池用膜として好適に使用される。実際に、固体高分子形燃料電池に使用する場合、従来のナフィオンに代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸膜で適用されている公知の方法で、本発明の燃料電池用膜と触媒担持ガス拡散電極を接合した膜-電極接合体を製造し、燃料および酸化剤の供給路を備えた1対のセパレータ間に挟持して、固体高分子形燃料電池セルを構成する。これに、燃料および酸化剤を供給することによって、固体高分子形燃料電池を作動させることができる。燃料としては、純水素、メタノール・天然ガス・ガソリンなどの改質ガス、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル等の有機液体燃料等が使用可能である。また、必要な出力を得るため、セルを複数枚積層して、スタックを構成し、使用することもできる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更実施可能である。

【0025】（イオン交換容量の測定方法）試験体を塩

化ナトリウム飽和水溶液に浸漬し、ウォーターバス中で60℃、3時間反応させる。室温まで冷却した後、サンプルをイオン交換水で十分に洗浄し、フェノールフタレイン溶液を指示薬として、0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、イオン交換容量を算出する。

【0026】（プロトン伝導度）イオン交換水中に保管した試験体（10mm×40mm）を取り出し、試験体表面の水をろ紙で拭き取る。電極間距離30mmで白金電極間に試験体を装着し、2極非密閉系のテフロン（登録商標）製のセルに設置した後、室温下で電圧0.2Vの条件で、交流インピーダンス法（周波数：42Hz～5MHz）により、試験体の膜抵抗を測定し、プロトン伝導度を算出する。

【0027】（比較例1）燃料電池用膜として、パーフルオロカーボンスルホン酸膜（デュポン社製ナフィオン115）を使用した。この膜の評価結果（イオン交換容量、プロトン伝導度）を表1に示した。

【0028】（実施例1）ナフィオン115に、加速電圧4.6MeV、照射線量500kGyの電子線を照射し、パーフルオロカーボンスルホン酸膜からなる本発明の燃料電池用膜を調製した。この燃料電池用膜の評価結果を表1に示した。

【0029】（比較例2）以下の方法に従って、スルホン化ポリイミドフィルムを調製した。0.5Lのセパラルフラスコに2, 2'-ベンジジンスルホン酸を4.30g（0.0125mol）、フェノールを105g、p-クロロフェノールを70g、トリエチルアミンを15.18g（0.15mol）とり、窒素気流下で室温で0.5時間攪拌した。次に、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物を6.70g（0.025mol）、9, 9-ビス（4-アミノフルオレン）を4.36g（0.0125mol）一気に加え、トルエンを50g加えた。窒素気流下で150℃で5時間攪拌した。このとき、生成する水はトルエンで共沸させながら除去した。このとき、生成水を0.9mL回収、除去した。次いでトルエンを環流除去し、セパラルフラスコを氷冷し、反応液を室温まで冷却した。塩酸を26.1gとメタノールを1Lの混合溶液を激しく攪拌しながら、上記反応液を徐々に滴下した。このとき、線状の茶色沈殿物が生成した。得られた沈殿物をメタノール0.5Lで2回洗浄したのち、減圧下で120℃、3時間乾燥し、スルホン酸基含有ポリイミドを得た。

【0030】得られたポリイミドの20wt%N-メチル-2-ピロリドン溶液を調製し、フロートガラス上に300 μm の厚みで塗布し、減圧下で、50℃、100℃、150℃、200℃の温度でそれぞれ0.5時間溶媒を除去し、約40 μm のスルホン化ポリイミドフィルムを得た。このスルホン化ポリイミドフィルムの評価結果を表1に示した。

【0031】（実施例2）比較例2で得られたスルホン

化ポリイミドフィルムに、加速電圧 4.6 MeV、照射線量 500 kGy の電子線を照射し、スルホン化ポリイミドフィルムからなる本発明の燃料電池用膜を調製した。この燃料電池用膜の評価結果を表 1 に示した。

【0032】（比較例 3）以下の方法に従って、スルホン化ポリエーテルスルホンを調製した。住友化学製ポリエーテルスルホン（PES5200P）を、減圧下、100℃で 12 時間乾燥する。2 L のセパラブルフラスコに、この乾燥したポリエーテルスルホン 100 g を秤量する。濃硫酸を 500 mL 滴下し、48 時間室温で放置し、均一に溶解させる。窒素気流下で攪拌しながら、クロロスルホン酸 192 mL を滴下漏斗を使用して徐々に滴下する。滴下完了後、室温で 6 時間攪拌する。ビーカーにイオン交換水を 3 L 入れて氷冷し、反応液を約 1/4 程度徐々に滴下する。これを 4 回繰り返し、反応液の全量を滴下したら、沈殿物をろ過して回収する。回収した沈殿物をろ液が中性になるまで、イオン交換水で洗浄し、得られた固化物を減圧下、80℃で 12 時間乾燥し、スルホン化ポリエーテルスルホンを得る。このスルホン化ポリエーテルスルホンの 20 重量% N-メチル-2-ピロリドン溶液を調製し、フロートガラス上に 300 μm の厚みで塗布し、減圧下、80℃で 12 時間乾燥し、約 40 μm のスルホン化ポリエーテルスルホンフィルムを得た。このスルホン化ポリエーテルスルホンフィルムの評価結果を表 1 に示した。

【0033】（実施例 3）比較例 3 で得られたスルホン

化ポリエーテルスルホンフィルムに、加速電圧 4.6 MeV、照射線量 500 kGy の電子線を照射し、スルホン化ポリエーテルスルホンフィルムからなる本発明の燃料電池用膜を調製した。この燃料電池用膜の評価結果を表 1 に示した。

【0034】

【表 1】

表 1 燃料電池用膜の特性評価結果

| | イオン交換容量 (ミリ当量/g) | プロトン伝導度 (S/cm) |
|-------|---------------------|----------------------|
| 実施例 1 | 0.96 | 1.0×10^{-1} |
| 実施例 2 | 1.25 | 3.1×10^{-2} |
| 実施例 3 | 1.81 | 4.2×10^{-2} |
| 比較例 1 | 0.94 | 9.5×10^{-2} |
| 比較例 2 | 1.21 | 1.4×10^{-2} |
| 比較例 3 | 1.78 | 2.5×10^{-2} |

【0035】実施例 1 と比較例 1、実施例 2 と比較例 2、実施例 3 と比較例 3 のそれぞれの比較より、スルホン酸基を含有する高分子化合物からなるフィルムに、電子線を照射した本発明の燃料電池用膜は、電子未照射のものと比較して、プロトン伝導度が向上し、本発明の有効性が示された。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、スルホン酸基を含有する高分子化合物からなるフィルムに、電子線に代表される放射線を照射した燃料電池用膜は、固体高分子形燃料電池用膜として有用な高いプロトン伝導度を発現する。